

特開

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-316187

(43) 公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) Int.Cl.⁶
H01L 21/304
C11D 7/10
H01L 21/308

識別記号
341

F I
H01L 21/304 341 L
C11D 7/10
H01L 21/308 G

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全6頁)

(21) 出願番号 特願平7-140014

(22) 出願日 平成7年(1995)5月15日

(71) 出願人 000001063
栗田工業株式会社
東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(71) 出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号
(72) 発明者 水庭 哲夫
東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
工業株式会社内
(72) 発明者 白水 好美
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】洗浄方法

(57) 【要約】

【構成】酸化性の塩素化合物を含む水溶液で、かつ前記水溶液の水素イオン濃度(pH)が1~3である洗浄液を用いることを特徴とする固形物の洗浄方法。

【効果】本発明方法によれば、有効成分を最大限発揮する濃度の薬液を用いて、半導体基板の表面の金属分ならびに有機成分を同時に効率よく低濃度まで除去することが可能であり、また、使用後の洗浄液の廃液処理も容易である。本発明の効果を半導体基板、特にシリコン基板を例にとって説明した。その主な理由は、シリコンプロセスが非常に清浄であることを必要として、本発明の効果を良く説明できるからである。しかしながら、本発明の洗浄法が半導体基板に限定されるべき理由はなく、他の固形物の洗浄に対しても有効である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化性の塩素化合物を含む水溶液で、かつ前記水溶液の水素イオン濃度(pH)が1～3である洗浄液を用いることを特徴とする固形物の洗浄方法。

【請求項2】前記洗浄液は、塩素化合物を含む酸性溶液にオゾンを吹き込んだ溶液であることを特徴とする請求項1に記載の洗浄方法。

【請求項 3】前記塩素化合物が塩酸であることを特徴とする請求項 2 に記載の洗浄方法。

【請求項4】前記洗浄液は、塩素水または塩素ガスを含む酸性溶液で構成されることを特徴とする請求項1に記載の洗浄方法。

【請求項5】はじめに水素イオン濃度（pH）が1～3である酸性溶液で洗浄した後、酸化性の塩素化合物を含み、かつ水素イオン濃度（pH）が1～3である酸性溶液で洗浄することを特徴とする固体物の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、固体物の洗浄方法に関し、特に清浄度が要求される半導体の洗浄方法に関するものである。さらに詳しくは、濃度の高い塩酸や過酸化水素等の薬品を使用することなく、効率よく半導体基板上の金属汚染物ならびに有機汚染物の除去を可能にし、かつ洗浄に使用した後の廃液処理を容易にしたものである。

[0 0 0 2]

【従来の技術】これまで、LSI 製造工程における半導体表面の清浄化は、濃アンモニア水又は濃塩酸と過酸化水素水及び超純水とを混合して調製した溶液に半導体を浸漬した後に超純水ですすぐ、いわゆる RCA洗浄法

(W. Kern and D. A. Puotinen, R.C.A Review, vol. 81, pp. 187~205, June 1970) と呼ばれる方法によって行われてきた。特に、表面の金属分を除去するためには、濃塩酸、過酸化水素水、超純水を体積で 1 : 1 : 6 ないし 1 : 1 : 4 程度の比率で混合し、加温した溶液に浸漬後、超純水ですすぐ方法で実施してきた。この方法を使用すると、例えば、洗浄前に半導体基板表面に鉄や銅等の金属分が付着していても、LSI の性能にほとんど悪影響を与えないといわれる 10^{10} 原子/cm² 以下の濃度にまで除去することができると言われている。また、最近では、濃塩酸と超純水を容量で 1 : 4 程度に混合した塩酸溶液に、オゾンを吹き込んだ溶液で洗浄することで清浄な表面を得ようとする方法も提案されている（特開昭 58-100433 号公報）。また、有機成分やペティクルを除去するためには、アンモニア水、過酸化水素水、超純水の混合液を用い、加温した溶液に浸漬後、超純水ですすぐ方法で実施してきた。しかしながら、エスチル、アルコール系の有機物は除去できても、高分子の有機物はほとんど除去されない。そのため、有機物除

そのためには、濃硫酸系の洗浄が必要である。しかし、上記のような方法では、高濃度の酸、アルカリや過酸化水素を多量に使用するために、廃液中にこれらが排出され、廃水処理において中和や沈殿処理等多大な負担がかかるとともに、多量の汚泥が発生することになる。すなわち、半導体基板表面の清浄度を確保するために、薬品購入、廃液処理に多大の費用がかかっていることになる。

[0 0 0 3]

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来より高い半導体基板表面清浄度を得ることができ、しかも廃液中に含まれる薬品の濃度が低く、廃液を容易に少ない費用で処理することができる半導体基板の洗浄方法を提供することを目的としてなされたものである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、次亜塩素酸イオン等の酸化性塩素化合物の酸化力を利用し、必要最低限の濃度の酸で溶解力を發揮させることによって、金属のみならず有機物に対しても従来法以上の洗浄効果が得られることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)酸化性の塩素化合物を含む水溶液で、かつ前記水溶液の水素イオン濃度(pH)が1～3である洗浄液を用いることを特徴とする固体物の洗浄方法、(2)前記洗浄液は、塩素化合物を含む酸性溶液にオゾンを吹き込んだ溶液であることを特徴とする第(1)項に記載の洗浄方法、(3)前記塩素化合物が塩酸であることを特徴とする第(2)項に記載の洗浄方法。(4)前記洗浄液は、塩素水または塩素

30 ガスを含む酸性溶液で構成されることを特徴とする第(1)項に記載の洗浄方法、及び、(5)はじめに水素イオン濃度(pH)が1~3である酸性溶液で洗浄した後、酸化性の塩素化合物を含み、かつ水素イオン濃度(pH)が1~3である酸性溶液で洗浄することを特徴とする固形物の洗浄方法、を提供するものである。

【0005】本発明方法において使用する酸化性の塩素化合物を溶液に含ませる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができ、このような方法としては、例えば、純水に塩素ガスを吹き込む方法、純水に塩素ガスを吹き込んで調製した塩素水を純水に添加する方法、塩化物イオンを含む溶液にオゾンを吹き込んで酸化性塩素化合物を生成させる方法、次亜塩素酸塩等の塩素系酸化剤を水に溶解する方法等を挙げることができる。このうち、塩化物イオンを含む溶液にオゾンを吹き込んで酸化性塩素化合物を生成させる方法が好ましく、特に塩化物イオンを含む溶液として超純水に塩酸を添加した溶液を用い、この塩酸含有液にオゾンを吹き込んで調製するのが特に好ましい。このようにして調製した酸化性塩素化合物を含む酸性溶液は、他の方法で調製した酸性溶液に比べ、清浄度の高い液とすることができます。たとえ

ば、超純水に塩酸を 10^{-2} モル/Lとなるように添加し、オゾンを $6\text{ g}/\text{Nm}^3$ で吹き込んで調製した溶液では鉄、銅とも 10 pppt 以下となり、洗浄液に含まれる不純物により半導体基板を汚染する恐れは著しく低減する。本発明方法においては、酸化性の塩素化合物を含む酸性溶液の酸化還元電位(ORP)が、飽和甘汞電極を基準として $800\sim 1200\text{ mV}$ であることが好ましく、 $1000\sim 1200\text{ mV}$ であることがさらに好ましい。ここに、酸化還元電位は、酸化性の塩素化合物を含む酸性溶液のpHにおいて、 25°C で測定した値である。酸化性の塩素化合物を含む酸性溶液の酸化還元電位が、飽和甘汞電極を基準として 800 mV 未満であると、半導体基板表面の金属分、特にイオン化傾向の低い銅などの除去や有機不純物除去が不十分となるおそれがあり、飽和甘汞電極を基準として 1200 mV を超えて、酸化還元電位の上昇に見合った洗浄効果の向上はみられない。本発明において、酸化性塩素化合物を含む酸性溶液として、水素イオン濃度(pH)が $1\sim 3$ の液を使用する。 pH が 3 を超えると、半導体基板表面の金属分、特に鉄の除去が不十分になる恐れがある。また、 pH 1未満では洗浄効果の向上は余り期待できず、単に薬品使用量が増加する。酸化還元電位 $800\sim 1200\text{ mV}$ 、 $\text{pH } 1\sim 3$ の酸化性塩素化合物を含む酸性溶液を調製する方法としては、たとえば超純水に塩素水を、塩素濃度が 100 mg/L 以上となるように添加すればよい

(図1参照)。また、塩酸溶液にオゾンを吹き込む方法では、塩酸にオゾンを $6\text{ g}/\text{Nm}^3$ で5分間供給することにより調製できる(図2参照)。この場合、必要によりpHを以下のように調整できる。本発明方法において、酸化性の塩素化合物を含む溶液を $\text{pH } 1\sim 3$ にする方法には特に制限はなく、酸化性の塩素化合物の溶液に酸を添加することができ、あるいは、酸の溶液に上記の方法により酸化性の塩素化合物を含ませることができる。使用的酸には特に制限はないが、無機酸、特に塩酸及び硝酸を好適に使用することができる。これらの酸は、1種を使用することができ、2種以上を組み合わせて使用することができる。本発明方法において、酸化性の塩素化合物を含む酸性溶液を調製するために使用する水は、超純水(電気抵抗 $18\text{ M}\Omega$ 以上)であることが好ましい。

【0006】本発明方法において、表面に金属分あるいは有機成分が付着している半導体基板を、酸化性の塩素化合物を含む酸性溶液と接触させる条件には特に制限はなく、金属分あるいは有機成分の付着状態等に応じて、時間、温度等を選択することができる。例えば、接触方法としては半導体基板を酸化性の塩素化合物を含む酸性溶液に浸漬することができ、接触時間としては $1\sim 30$ 分を選ぶことができ、酸化性の塩素化合物を含む酸性溶液の温度としては室温~ 90°C を選ぶことができる。さらに、必要に応じて、半導体基板を浸漬した酸化性の塩

素化合物を含む酸性溶液に、超音波による振動を与えて洗浄効果を高める等の手段をとることができ。本発明における洗浄方法としては、上述したように、半導体基板と酸化性塩素化合物を含む溶液を接触させることによって行うが、半導体基板が鉄および銅あるいは有機物で複合して汚染しているときは、酸化性塩素化合物を含む溶液と接触させる前に半導体基板を酸化性塩素化合物を含まない酸性溶液と接触させて洗浄しておくのがよい。たとえば、塩酸溶液にオゾンを吹き込んで酸化性塩素化合物を含む酸性溶液を調製する場合では、オゾンを吹き込む前の、酸化性塩素化合物を含まない $\text{pH } 1\sim 3$ の塩酸溶液を用いて半導体基板と接触させて一次洗浄を行い、次に、オゾンを吹き込んで調製した酸化性塩素化合物を含む酸性溶液と接触させて二次洗浄を行う。このように2段に洗浄するときは複合した汚染物を効果的に溶解除去できる。鉄は酸化されて酸化第II鉄を生成し易いので、酸化性塩素化合物を含まない塩酸溶液を使用して溶解しない第I鉄の状態であらかじめ除去しておくことにより、一層洗浄効果が向上する。本発明方法は金属分除去効果ならびに有機成分除去効果が高く、半導体表面の金属分ならびに有機成分を低い濃度まで除去することができる。高濃度の塩酸と過酸化水素の水溶液や、高濃度の塩酸溶液にオゾンを吹き込んだ溶液等を使用する従来の洗浄方法では、半導体基板表面の金属が 10^{10} 原子/ cm^2 程度まで洗浄できるのに対して、本発明方法によれば、半導体基板表面に付着している金属が 2×10^9 原子/ cm^2 以下になるまで除去することができる。本発明方法によれば、半導体基板の洗浄に使用する洗浄用薬品の量を大幅に減少することができる。従来の洗浄方法は、高濃度の塩酸と過酸化水素の水溶液や、塩酸溶液にオゾンを吹き込んだ溶液等を使用するものであり、塩酸と過酸化水素による洗浄では、その洗浄液は、例えば、濃塩酸 1 L 、過酸化水素 1 L 、超純水 6 L を混合して調製した。本発明方法における洗浄液は、濃塩酸 20 mL と 0.3 重量\% 塩素水 200 mL を超純水 8 L に添加することにより約 8 L の洗浄液を調製することができる。さらに、本発明方法によれば、半導体基板の洗浄後の廃液処理が容易になる。すなわち、従来の洗浄廃液は、上記の酸や過酸化水素をそのまま含んだ高濃度の状態で排出されるため、中和処理や分解処理が必要であり、廃液処理においてもさらに洗浄液の調製に使用したのと同程度の量の薬品が必要となる。本発明方法においては、排出されるのは遊離塩素を含んだ酸性液であり、例えば、活性炭処理で遊離塩素を分解し、少量のアルカリで中和するだけで放流できる水質になる。

【0007】
【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

調製例1

超純水に市販の塩素水試薬（塩素として0.3%）を種々の量で添加して酸化性塩素化合物を含む酸性溶液を調製した。添加塩素濃度と調製液のORPおよびpHは図1に示した通りであり、塩素水濃度約100mg/LでORP、pHとも満足できる範囲に入ることがわかる。

調製例2

超純水に塩酸試薬を添加して 10^{-2} モル濃度の塩酸溶液を作製し、オゾンを6g/Nm³を吹き込み、酸化性塩素化合物を含む酸性溶液を調製した。オゾンの供給量とそのときのORP、pHを図2に示した。なお、調製した溶液に含まれていた遊離塩素量は、オゾンの供給時間10分で0.1mg/L、20分で0.15mg/L、30分で0.15mg/L、40分で0.2mg/Lであった。

実施例1

直径150mmのシリコンウエハを、濃度0.01重量%の塩化第二銅を含む希フ酸溶液に浸漬した後乾燥することによって、表面に銅が付着したウエハを9枚作製した。洗浄処理前の銅濃度を求めるため、その内の3枚を抜き取り、フッ酸蒸気分解-原子吸光法により表面の銅濃度を測定した。その結果、3枚のウエハの銅濃度の平均値は 8.0×10^{10} 原子/cm²であった。超純水に塩酸を添加してpH2とした溶液に、濃度0.3重量%の塩素を含む塩素水を添加した溶液を調製した。この溶液の酸化還元電位は、1100mVであった。この溶液に、上記の表面に銅を付着したウエハ3枚を10分間浸漬したのち、超純水で洗浄し、乾燥した。このウエハ表面の銅の濃度をフッ酸蒸気分解-原子吸光法により測定したところ、3枚とも検出下限である 2.0×10^9 原子/cm²未満であった。ウエハの浸漬、洗浄に使用した溶液5Lを、活性炭を充填した直径5cm、長さ50cmのカラムを通過させ、処理水の水質を測定した。その結果、処理水中に酸化性物質は検出されず、pHは2、導電率は $4000 \mu S/cm$ であり、約0.05当量のアルカリを添加して中和すれば放流できる水質であった。このアルカリ添加量はアルカリが水酸化ナトリウムであれば約2グラムである。

比較例1

3.7重量%の塩酸、3.0重量%の過酸化水素水及び超純水を、容量で1:1:4の割合で混合した溶液を調製した。この溶液を80℃に保って実施例1で作製した表面に銅が 8.0×10^{10} 原子/cm²の濃度で付着したウエハ3枚を10分間浸漬し、その後80℃に加温した超純水に10分間浸漬し、さらに常温の超純水で洗浄した後、実施例1と同じ方法でウエハ表面の銅の濃度を測定した。ウエハ表面の銅の濃度の平均値は、 1.1×10^{10} 原子/cm²であった。比較例で使用した溶液のpHはきわめて低く、その5Lを中和するためには8.5当量以上のアルカリが必要であった。これはアルカリが水酸化ナトリウムであれば340グラムに相当する。さらにこ

の廃液にはCODとして検出される過酸化水素が多量に含まれこれを還元して分解除去するためには、還元剤が約5.9当量必要であり、亜硫酸水素ナトリウムならば約307グラムを消費することになる。

実施例2

酸化性の塩素化合物を含む酸性溶液のpHと、洗浄効果の関係を調べた。直径150mmのシリコンウエハを、濃度0.1重量%の塩化第二銅を含む希フ酸溶液に浸漬した後乾燥することによって、表面に銅が付着したウエハを18枚作製した。洗浄処理前の銅濃度を求めるため、その内の3枚を抜き取り、フッ酸蒸気分解-原子吸光法により表面の銅濃度を測定した。その結果、3枚のウエハの銅濃度の平均値は 1.0×10^{11} 原子/cm²であった。超純水に、0.3重量%の塩素を含む塩素水を添加し、さらに適量の塩酸を添加して、pHが1、2、3、4及び4.5の5種類の溶液を調製した。これらの溶液の酸化還元電位は、1000~1100mVの範囲にあった。これら5種類の溶液に、上記の表面に銅が 1.0×10^{11} 原子/cm²の濃度で付着したウエハ各3枚を10分間浸漬したのち、超純水でウエハを洗浄し、乾燥した。フッ酸蒸気分解-原子吸光法を用いて、洗浄を行ったウエハ表面の銅の濃度を測定し、処理液のpHとウエハ表面に残留する銅の濃度との関係を調べた。結果を第1表に示す。

【0008】

【表1】

第1表

pH	ウエハ表面の銅濃度 (原子/cm ²)
1	2.0×10^9
2	2.4×10^9
3	8.9×10^9
4	4.5×10^{10}
4.5	2.8×10^{11}

【0009】処理液のpHが3以下であれば、表面の銅濃度は 9×10^9 原子/cm²以下となる。処理液のpHが2のとき表面の銅濃度は 2.4×10^9 原子/cm²、処理液のpHが1のとき表面の銅濃度は 2.0×10^9 原子/cm²まで洗浄できることが明らかである。すなわち、酸はpHが2になる程度に添加すればよく、多量に添加しなくても良いことが分かる。

実施例3

酸化性の塩素化合物を含む酸性溶液の飽和甘汞電極を基準とする酸化還元電位と、洗浄効果の関係を調べた。直径150mmのシリコンウエハを、濃度0.01重量%の塩化第二銅を含む希フ酸溶液に浸漬した後乾燥することによって、表面に銅が付着したウエハを18枚作製した。洗浄処理前の銅濃度を求めるため、その内の3枚を

抜き取り、フッ酸蒸気分解－原子吸光法により表面の銅濃度を測定した。その結果、3枚のウエハの銅濃度の平均値は 9.0×10^{10} 原子/ cm^2 であった。超純水に、0.3重量%の塩素を含む塩素水を適宜添加し、これに塩酸を加えてpHを2に調整して、飽和甘汞電極を比較電極として測定した酸化還元電位がそれぞれ550、720、780、840及び1100mVである5種類の溶液を調製した。これら5種類の溶液に、上記の表面に銅が 9.0×10^{10} 原子/ cm^2 の濃度で付着したウエハ各3枚を10分間浸漬したのち、超純水でウエハを洗浄し、乾燥した。フッ酸蒸気分解－原子吸光法を用いて、洗浄を行ったウエハ表面の銅の濃度を測定し、処理液の酸化還元電位とウエハ表面の銅濃度との関係を調べた。結果を第2表に示す。

【0010】

【表2】

第2表

酸化還元電位 (mV)	ウエハ表面の銅濃度 (原子/ cm^2)
550	1.0×10^{10}
720	1.0×10^{10}
780	5.0×10^9
840	2.9×10^9
1100	2.0×10^9 未満

【0011】測定した範囲では、処理液の飽和甘汞電極を基準とする酸化還元電位が高いほど、ウエハ表面の銅濃度が低下することは明らかであり、処理液の酸化還元

第3表

	鉄付着量(原子/ cm^2)	銅付着量(原子/ cm^2)
洗浄前	3.5×10^{11}	4.3×10^{11}
塩酸溶液洗浄後	6.8×10^9	3.7×10^{11}
塩酸-オゾン溶液洗浄後	6.7×10^9	2.8×10^9

【0013】

【発明の効果】本発明方法によれば、有効成分を最大限発揮しうる濃度の薬液を用いて、半導体基板の表面の金属分ならびに有機成分を同時に効率よく低濃度まで除去することが可能であり、また、使用後の洗浄液の廃液処理も容易である。本発明の効果を半導体基板、特にシリコン基板を例にとって説明した。その主な理由は、シリコンプロセスが非常に清浄であることを必要として、本

電位が800mV以上であれば、洗浄後のウエハ表面の銅濃度は、ほぼ 4×10^9 原子/ cm^2 以下にまで低下することが分かる。

実施例4

- 1) シリコンウエハを、塩化第II鉄および硝酸第II銅を含有したアルカリ溶液に浸漬した後乾燥することによって、表面に鉄または銅が $10^{11} \sim 10^{12}$ 原子/ cm^2 の濃度で付着したウエハを作製した。
- 2) 超純水に塩酸を添加してpH2とした溶液(約0.1M/L)に1)で作製したウエハを10分間浸漬した。
- 3) 2)で処理したウエハの一部を取り出し、超純水で洗浄後乾燥した。このウエハは希塩酸でだけ洗浄されている。
- 4) 超純水に塩酸を添加してpH2とした溶液に、オゾンを含む空気(約6g-O₃/Nm³)を20分間吹き込んで酸化還元電位を1100mVとした溶液を作製した。この溶液を2)のウエハを浸漬している塩酸溶液に注ぎ入れ、液を置換した。置換した溶液にウエハを10分間浸漬後、この容器に超純水を注ぎ込んで溢流させ、ウエハを洗浄した後、取り出して乾燥させた。
- 5) フッ酸蒸気分解－原子吸光法を用いて3)および4)の処理を行ったウエハ表面の鉄および銅の濃度を測定した。その結果を第3表に示す。pH2の塩酸溶液だけで洗浄したウエハ表面の鉄はある程度除去されるが銅は殆ど除去されないこと、さらにオゾンを吹き込んだ塩酸溶液では銅も良好に除去されることが分かる。

【0012】

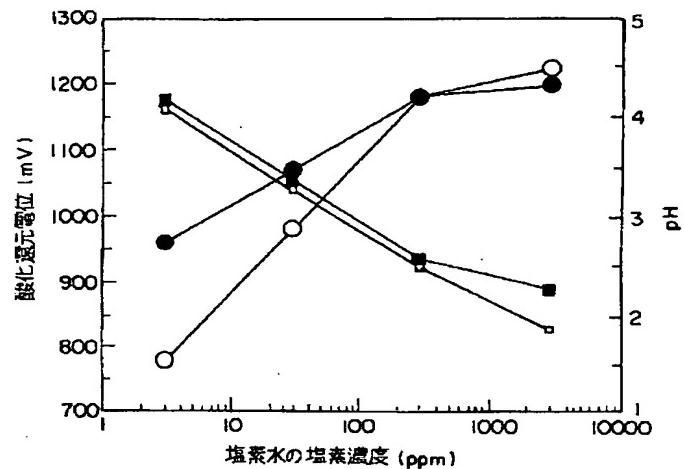
【表3】

発明の効果を良く説明できるからである。しかしながら、本発明の洗浄法が半導体基板に限定されるべき理由ではなく、その他の固形物の洗浄に対しても有効である。

【図面の簡単な説明】

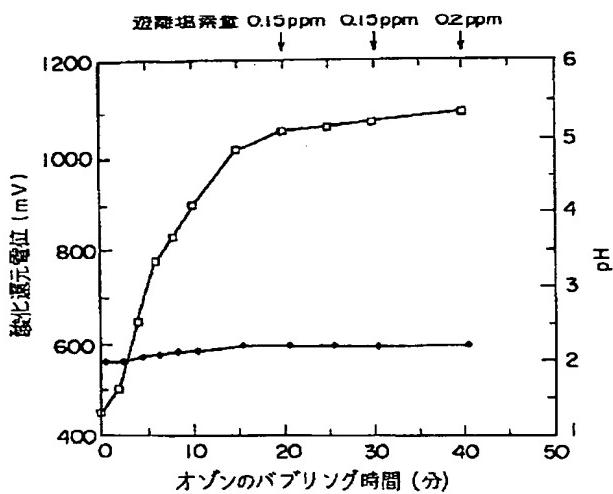
- 40 【図1】図1は、塩素水の塩素濃度と酸化還元電位、pHの関係を示すグラフである。
- 【図2】図2は、オゾンの曝露時間による酸化還元電位、pH変化量の関係を示すグラフである。

【図 1】



(○ 酸化還元電位、室温; ● 酸化還元電位、65°C; □ pH、室温; ■ pH、65°C)

【図 2】



(□ 酸化還元電位; ◆ pH)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-316187

(43)Date of publication of application : 29.11.1996

(51)Int.CI.

H01L 21/304
C11D 7/10
H01L 21/308

(21)Application number : 07-140014

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD
NEC CORP

(22)Date of filing : 15.05.1995

(72)Inventor : MIZUNIWA TETSUO
SHIROMIZU YOSHIMI

(54) WASHING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve cleanliness of a semiconductor substrate surface, and hence reduce concentration of chemicals involved in a waste solution, and hereby reduce the cost required for processing the waste by using as a washing solution an aqueous solution containing an acidic chlorine compound having specific hydrogen ion concentration.

CONSTITUTION: An aqueous solution containing an oxidative chlorine compound is used as a washing solution which has hydrogen ion concentration (pH) of 1 to 3. The washing solution is one obtained by blowing ozone into an acidic solution containing a chlorine compound. The chlorine compound is hydrochloric acid, and the washing solution comprises an acidic solution involving chlorine water or chlorine gas. After a sample is washed with an acidic solution having hydrogen ion concentration of 1 to 3, it is washed with an acidic solution containing an oxidative chlorine compound and having hydrogen ion concentration of 1 to 3. As a method to permit the solution to contain an oxidative chlorine compound it is preferable to blow ozone into a solution where hydrochloric acid is added to ultra-pure water as a solution containing chloride ion.